

V.P. Komarov, A.N. Peresadchenko, A.N. Bushnaya, A.O. Khrebtov THE PRODUCTION AND THE CHOICE OF THE FUNCTIONAL MATERIALS OF THE SYSTEM PZT WITH THE OBJECT OF APPLICATION IN THE PIEZEGENERATING SYSTEMS

The concepts of electrical energy piezoelectric integrators are considered, the main purposes of researches are based. The technology of PZT piezoceramics materials production (method solid-phase interaction out of oxides-carbonates) and the products on their base (high-temperature sintering, grinding-finishing, annealing, metallization, polarization in the airspace) are described. The methods of researches are described.

The electrophysical parameters behavior depending on composition of the PZT materials researched is coincided (soft piezoelectric materials - PZT (two industrial models), middle piezoelectric materials – PZT (industrial model) and hard piezoelectric materials – PZT (two industrial models)). The dielectric-hysteresis characteristics of piezoceramics compositions analyzed are studied.

Behaviors of the piezoceramics elements (PCE) of the stored energy in the process of polarization under the effect of static and dynamic loads are studied. The power developed of piezoceramics elements under mechanical pulsating load on the samples was investigated using construct device.

PCE of soft piezoelectric materials PZT develop not only maximal power in the device for testing piezoceramics materials ($N=2,5 \cdot 10^{-9}$ W) in comparison with PCE of others materials (middle piezoelectric materials and hard piezoelectric materials), but also offer the stability of piezoelectric modulus and proper piezocharges on-stream.

Keywords: piezogenerator, dielectric hysteresis, quasi-static regime, piezoelectric modulus, electrical charge, output power.

Комаров Владимир Павлович – канд.хим.наук, старший научный сотрудник, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк. Office.re@nas.gov.ua

Пересадченко Алексей Николаевич – старший научный сотрудник, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк. Office.re@nas.gov.ua

Бушная Анна Николаевна – ведущий инженер, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк. Office.re@nas.gov.ua

Хребтов Аркадий Олегович – канд.физ.-мат.наук, ученый секретарь, Институт магнетизма НАН Украины, Киев. E-mail: mezozavr@ukr.net

УДК 547.521.68

Н.В. Щebetовская, канд. хим. наук (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛА

В работе методом циклического термического анализа исследованы процессы кристаллизации дифенила. Обнаружен переход от равновесной кристаллизации без переохлаждения к неравновесной со значительным переохлаждением в зависимости от термической предыстории расплава. Экспериментальные данные использованы для сравнительного анализа кинетических параметров кристаллизации при равновесной и неравновесной кристаллизации дифенила. Рассчитаны степени кристалличности, константы кристаллизации и показатели Аврами для двух типов кристаллизации, а также критические размеры зародышей и работа их образования. Проведен анализ энергии Гиббса G от температуры T для твердой и жидкой фаз.

Ключевые слова: дифенил, плавление, перегрев, кристаллизация, переохлаждение, термограммы, кинетические параметры кристаллизации, энергия Гиббса, критический зародыш, степень кристалличности.

При изучении кинетики кристаллизации целого ряда низкомолекулярных органических соединений (НМОС), таких как фенол, бензол, нафталин,

дифенил, резорцин, пирокатехин [1-4] были обнаружены различные закономерности этого процесса в зависимости от термической предыстории жидкой фазы. Возникла необходимость подобных исследований еще на одном представителе НМОС – на дифениле, поскольку от условий кристаллизации зависит структура и свойства этого углеводорода.

Методика экспериментов

Эксперименты проводили методом циклического термического анализа (ЦТА) в координатах температура – время [5]. Испытывали по 5 образцов дифенила марки ЧДА разной поставки. Основные эксперименты проводили на образцах массаами по 2 г. В специальных опытах по изучению зависимости предкристаллизационного переохлаждения от массы использовались образцы по 0.1; 0.45; 1.0 и 2.0 г. Образцы в стеклянных ампулах помещали в печь сопротивления. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью ХА термодатчика диаметром 0,5 мм и самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 0.2 мВ. Дополнительно контроль за термо-ЭДС осуществляли цифровым вольтметром В7-23. На каждом образце записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме, охватывающих области плавления и кристаллизации. Метод ЦТА основан на том, что нижнюю границу термоциклов (313 К) поддерживали постоянной, а верхнюю последовательно поднимали (либо понижали) на 1-2 градуса выше (или ниже) предыдущего цикла. Таким образом достигалась минимальная разница между температурами печи и образца, что повышало чувствительность к различным эндо- и экзотермическим эффектам при фазовых превращениях. Максимальная верхняя температура циклов составляла 368 К, что примерно на 25 К выше температуры плавления дифенила 343 К [6]. Скорость охлаждения в основном была 0.08-0.10 К/с. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 градуса. Достоверность эффектов подтверждалась на основании их повторяемости при достаточно большом количестве термоциклов.

Результаты экспериментов

При исследовании влияния перегрева ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L, T > T_L$) жидкого дифенила относительно его температуры плавления T_L на переохлаждения ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T, T < T_L$) при последующем охлаждении установлены две разновидности кристаллизации квазиравновесная (КРК) и неравновесно-взрывная (НРВК). После прогрева расплава до температур ниже так называемой критической температуры $T_k \approx 348$ К (т.е. при перегреве на 5 градусов выше T_L) и последующем охлаждении кристаллизация происходила без переохлаждения по типу КРК (рис. 1, термограмма I). После прогревов дифенила выше 348 К ($\Delta T^+ \geq 5^\circ$) расплав кристаллизовался по типу НРВК с заметным переохлаждением (рис. 1, термограмма II, III).

Переход от КРК к НРВК имел место не только при подъеме верхней границы прогрева в цикле относительно предыдущего цикла. Наблюдался и обратный переход от НРВК к КРК при понижении верхней границы цикла. Средние значения переохлаждений $\langle \Delta T^- \rangle$ оказались в пределах 10 градусов. Разброс переохлаждений от цикла к циклу составил ± 1 градус относительно $\langle \Delta T^- \rangle$. Такой же разброс имел место и после прогрева жидкого дифенила до 368 К. На рис. 2 представлен обобщающий график зависимости ΔT^- от ΔT^+ , характеризующий скачкообразный переход дифенила от КРК к НРВК.

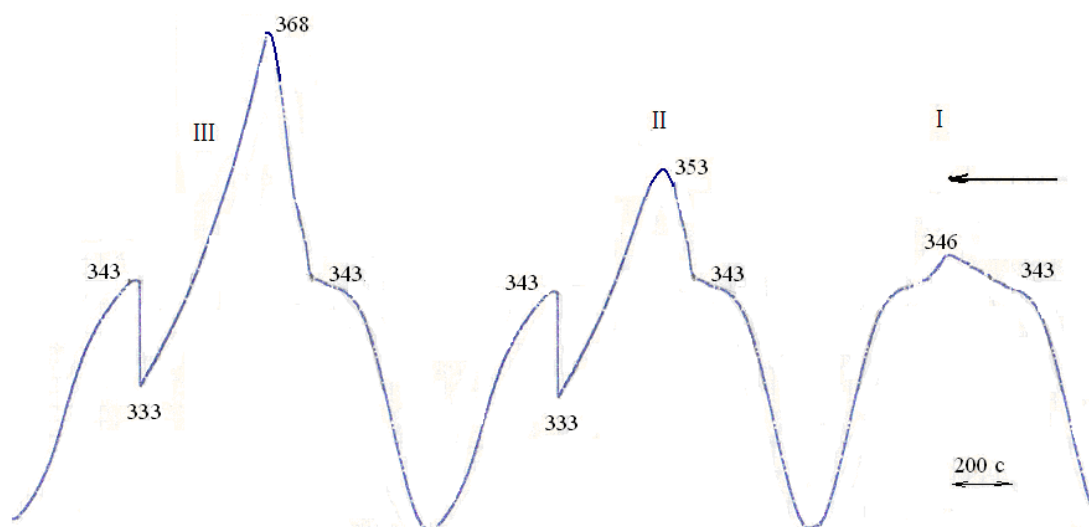


Рис. 1. Термограммы плавления и кристаллизации дифенила массой 2 г, характеризующие квазиравновесную кристаллизацию практически без переохлаждения (I) и неравновесно-взрывную с переохлаждением (II, III). Термограммы читать справа налево.

Математическую зависимость ΔT^- от ΔT^+ можно представить в виде $\Delta T^- = \langle \Delta T^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_k^+)$, где Θ – ступенчатая функция Хевисайда

$$\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^+ < \Delta T_k^+ \\ 1, & \Delta T^+ \geq \Delta T_k^+ \end{cases} \quad (\Delta T_k^+ = \Delta T_k^+ - T_L)$$

Конкретно для дифенила в соответствии с нашими данными $\Delta T^- = 10.5\Theta(\Delta T^+ - 5^\circ)$.

Из рис. 2 видно, что дальнейший перегрев расплавов выше ΔT_k^+ практически не влияет на средние значения переохлаждений.

На следующем этапе изучали влияние массы m образцов на средние

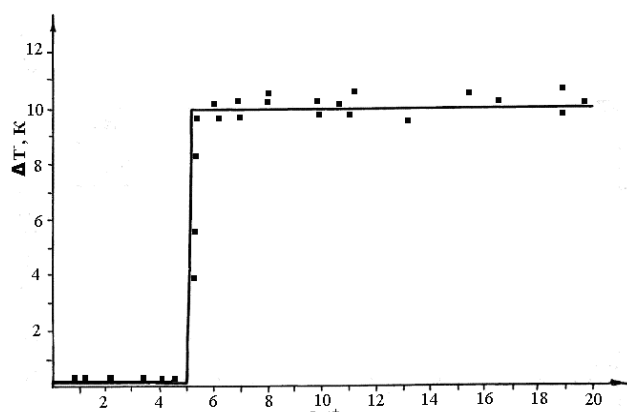


Рис. 2. График зависимости предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- от перегревов ΔT^+ расплава дифенила относительно температур плавления

переохлаждения дифенила при одинаковых скоростях охлаждения (0.08-0.10 K/c).

Учитывая зависимость ΔT^- от ΔT^+ и постоянство

переохлаждений $\langle \Delta T^- \rangle$ после перегревов выше ΔT_k^+ , при изучении влияния массы на

ΔT^- расплавы всех образцов во всех циклах данного этапа исследований поддерживали в пределах 14-15 K выше T_L .

Результаты зависимости ΔT^- от m представлены на рис. 3.

Видно, что происходит небольшое увеличение величины переохлаждения дифенила примерно на 2 градуса при уменьшении массы образца в 20 раз.

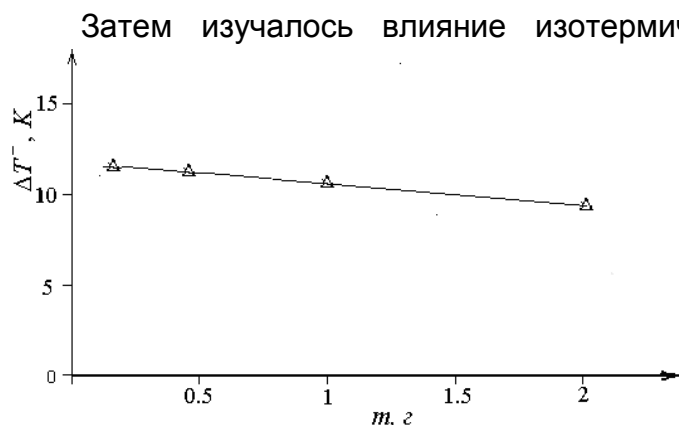


Рис. 3. График зависимости переохлаждения ΔT^- от массы образца m для дифенила.

характер кристаллизации с переохлаждением не изменяется. При изотермической выдержке расплава в области переохлаждений самопроизвольная кристаллизация не наступала в течение нескольких часов. Кристаллизацию в данном случае можно было стимулировать лишь дальнейшим понижением температуры до некоторой минимальной температуры T_{\min} (термограмма III).

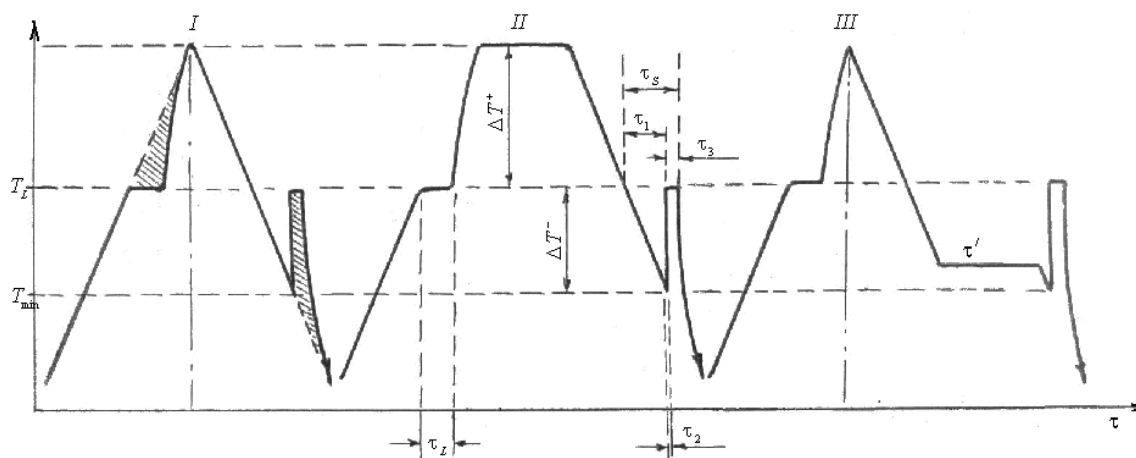


Рис. 4. Схематические термограммы для дифенила с кристаллизацией типа НРВК и особенности кристаллизации расплава после соответствующей изотермической выдержки. Термограммы читать слева направо.

Скачкообразное изменение характера кристаллизации от КРК к НРВК в зависимости величины перегрева ΔT^+ сказывается и на структуре образцов, полученных в разных условиях. На рис. 5 приведены фотоснимки кристаллов дифенила, полученных в результате равновесной и неравновесной кристаллизации. После слабых прогревов расплавов и последующего затвердевания кристаллиты имеют «проплавленные» границы и разбросаны хаотично (рис. 5а), при неравновесной кристаллизации формируются, в основном, длинные столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рис. 5б).

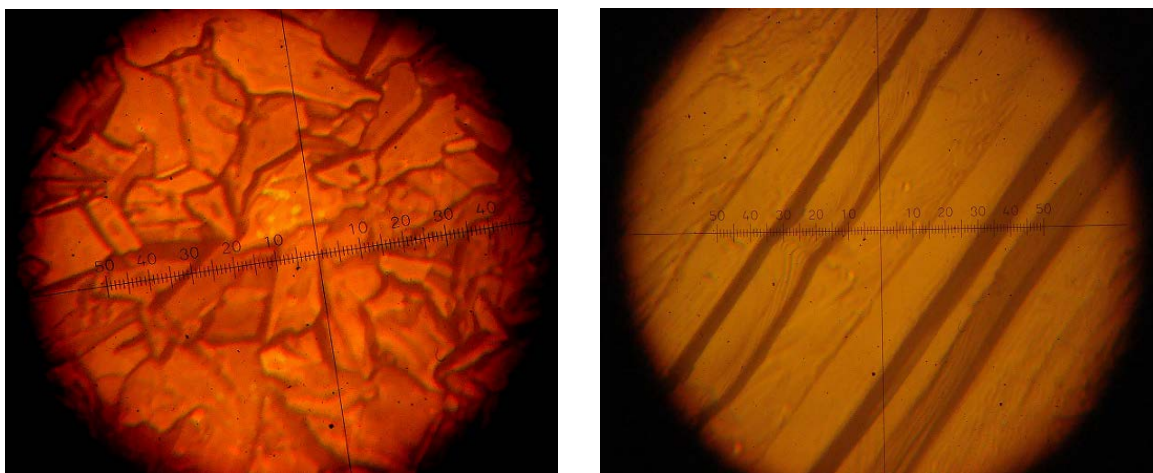


Рис. 5. Кристаллы дифенила, полученные при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации расплава. $\times 200$

На рис. 6 приведены рентгенограммы дифенила, полученных при кристаллизации слабо и сильно перегретого расплава. Изменение интенсивностей некоторых линий можно отнести на счет дефектов структуры.

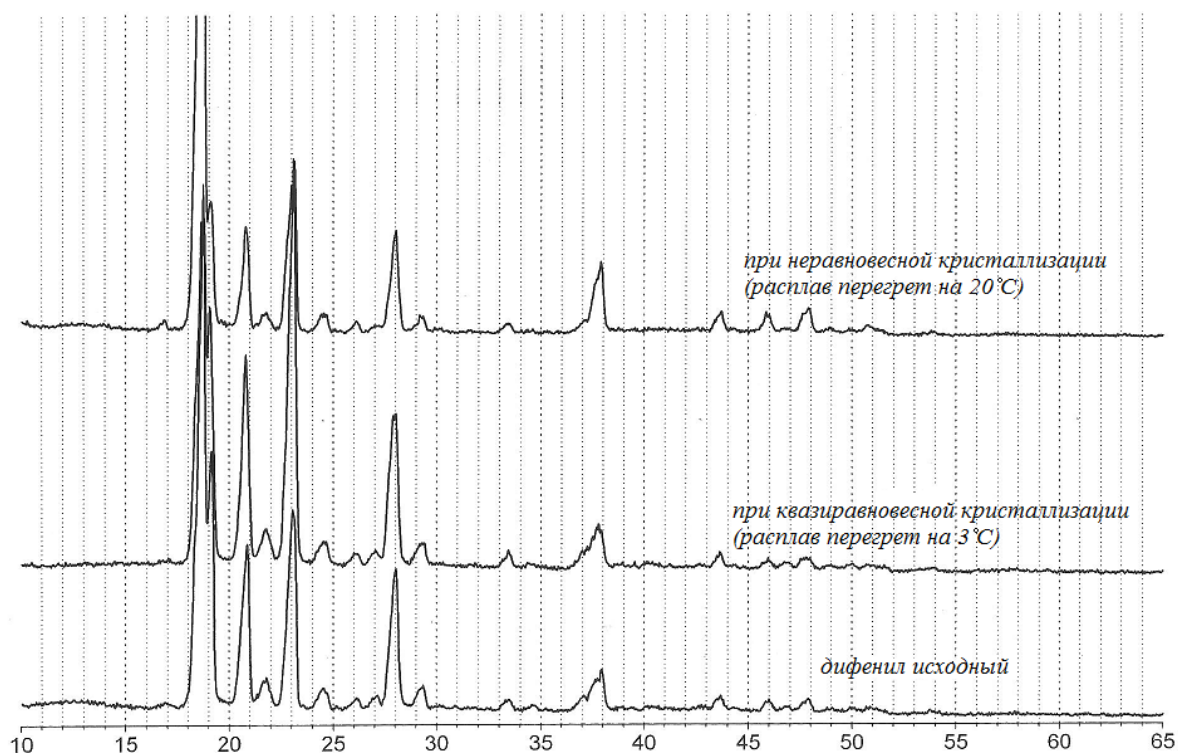


Рис. 6. Рентгенограммы кристаллов дифенила, полученные в результате равновесной и неравновесной кристаллизации

По термограммам вычислялся целый спектр кинетических параметров кристаллизации. В таблице 1 по термограммам (рис. 1) приводятся следующие данные для дифенила массой 2 г, нагреваемого и охлаждаемого со скоростью ~ 0.09 К/с.

Таблица 1. Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации дифенила

| | Равновесная кристаллизация | Неравновесно-взрывная кристаллизация |
|--|----------------------------|--|
| масса образца – m | 2 г | 2 г |
| скорость охлаждения | 0.09 К/с | 0.09 К/с |
| время плавления – $T_{пл}$ | 175 с | 175 с |
| скорость плавления – $v_{пл}$ | 11.4 мг/с | 11.4 мг/с |
| общее время кристаллизации – $T_{кр}$ | 175 с | 211 с |
| скорость массовой кристаллизации $v_{кр}$ при РВК | 11.4 мг/с | |
| инкубационный период τ_1 зародышеобразования при НРВК | - | 160 с |
| доля η зародышей во всем объеме образца за время τ_1 ($\eta = \tau_1/\tau$) | - | 0.76 |
| время коагуляции τ_2 зародышей при НРВК | - | ≈ 0.5 с |
| первичная доля α затвердевшей массы образца за время τ_2 | - | 0.11 |
| время τ_3 последующей изотермической кристаллизации при НРВК | - | 50 с |
| скорость последующей изотермической кристаллизации v_3 при НРВК за время τ_3 | - | 35.6 мг/с |
| степень переохлаждения – ΔT^- | ~ 1 К | ~ 10 К |
| температурная скорость взрывной кристаллизации | - | ~ 20 К/с |
| критический размер зародыша | 47 нм | 4.7 нм |
| средняя скорость зародышеобразования на единицу объема – $I = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$ | - | $1.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ |
| константа кристаллизации – Z | $2.8 \cdot 10^{-5}$ | $8.5 \cdot 10^{-4}$ |
| параметр Аврами – n | 2.0 | 1.4 |

Из этой таблицы видна существенная разница в параметрах кристаллизации типа КРК и НРВК. Так, если общее время (175 с) при квазиравновесной кристаллизации было равно времени плавления, то при неравновесной кристаллизации общее время (211 с) было больше времени плавления и времени равновесной кристаллизации. Это указывает на существенную роль в зародышеобразовании метастабильной области в интервале переохлаждений $\Delta T^- = 1 \div 10$ К за инкубационный период (160 с).

Кроме того, по ДТА-граммам проанализировали динамику изменения степени кристалличности η при квазиравновесной кристаллизации по формуле

$\eta = \frac{m_x}{m} = 1 - \exp[-Zt^n]$ [7] и при неравновесно-взрывной кристаллизации по

формуле $\eta = 1 - \alpha - \exp[-Z(t - \tau_1)^n]$, а также рассчитали константы кристаллизации Z_1 , Z_2 и показатели Авраами n_1 и n_2 для обоих видов кристаллизации. Так для равновесной кристаллизации $Z_1 \approx 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-2}$, $n_1 = 2.0$, а для неравновесной – $Z_2 \approx 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-2}$, $n_2 = 1.4$. Видно, что при изменении вида кристаллизации от КРК к НРВК увеличивается величина константы кристаллизации Z и уменьшается показатель Авраами n . Как известно, параметр Авраами характеризует геометрию кристаллитов. Получается, что при кристаллизации слабо прогретых расплавов дифенила образуются кристаллы, показанные на рис. 5а, а при кристаллизации сильно перегретого расплава на рис. 5б.

Экспериментальные переохлаждения ΔT^- при кристаллизации дифенила были использованы и для расчета критических размеров l_k зародышей и работы A_k их образования. Критический размер зародыша кубической формы вычисляли по формуле [8]:

$$l_k = \frac{4\sigma_{SL}T_L}{\rho_S \Delta H_{LS} \Delta T^-},$$

где $\rho_S = 1.180 \text{ г/см}^3$ – плотность твердой фазы, $\sigma_{SL} = 12.8 \text{ мН/м}$ – межфазная поверхностная энергия на границе жидкость – твердое тело, $\Delta H_{LS} = 18.60 \text{ кДж/моль}$ [6].

Работу A'_k образования зародышей критических размеров в расчете на одну элементарную ячейку рассчитывали по формуле [9]

$$A'_k = (-l_k^3 \rho_S \Delta H_{LS} \Delta T^- / T_L + 6l_k^2 \sigma_{SL}) / N_{яч},$$

где $N_{яч}$ – число элементарных ячеек, приходящихся на один зародыш.

Расчеты показали, что при переохлаждении дифенила на 10 градусов $l_k = 9,8 \text{ нм}$, а работа A'_k составляет $\sim 0.12 \text{ эВ}$, что близко к значениям энергии слабых водородных либо ван-дер-ваальсовых связей [10].

Трактовка результатов

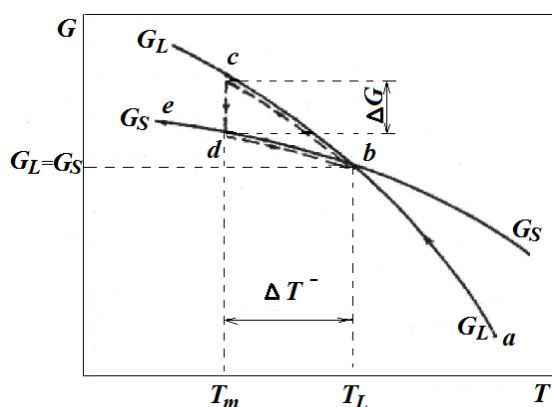


Рис. 7. Зависимость энергии Гиббса G от температуры T для твердой (G_S) и жидкой (G_L) фаз. Показаны пути равновесной abe и неравновесной кристаллизации $abcdbe$

Скачкообразный переход от КРК к НРВК в зависимости от величины прогрева жидкой фазы для дифенила можно объяснить с позиции кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [11], учитывающей анизотропию связей в кристаллах, строение молекул, структурные перестройки молекул в жидком состоянии и др. При плавлении, в первую очередь, разрушаются слабые ван-дер-ваальсовые связи, однако для плоских молекул $C_{12}H_{10}$ вблизи температуры плавления T_L имеются пространственные затруднения относительно осей, лежащих в

плоскости молекулы [12]. Поэтому сразу после

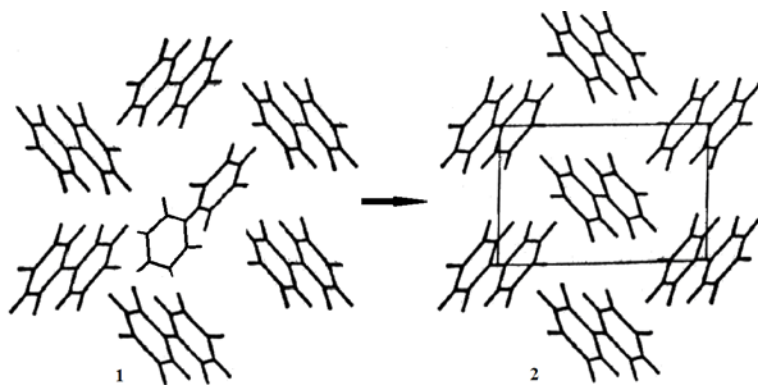


Рис. 8. Схематическое представление перехода расплав (1) – кристалл (2) для дифенила

плавления в расплаве сохраняются кристаллоподобные кластеры. О сходстве ближнего порядка и взаимного расположения, например, бензола и нафталина свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [12,13]. Поэтому при охлаждении слабо прогретого расплава связи быстро восстанавливаются, а

кристаллизация носит квазиравновесный характер как бы на собственных кластерах – затравках. При этом переохлаждения практически отсутствуют ($\Delta T^- \approx 0$). Путь изменения энергии Гиббса в этом случае будет проходить по точкам $a \rightarrow b \rightarrow e$ (рис. 7).

При перегреве расплава выше T_k^+ степень разупорядоченности молекул достигает такого предела, после которого процесс затвердевания должен происходить спустя некоторый инкубационный период τ_1 для перестройки разупорядоченных молекул в упорядоченную кристаллическую решетку (рис. 8).

В данном случае расплав переходит в метастабильное состояние с определенным переохлаждением. За время τ_1 пребывания в переохлажденном состоянии (рис. 4) в расплаве образуются зародыши кристаллов, которые сближаются и достигают критических концентраций. Коагуляция этих зародышей происходит за время τ_2 в некотором объеме V_x массой m_x .

В результате выделяется теплота, способствующая быстрому прогреву всего вещества на величину ΔT^- . На начальном этапе за время τ_2 кристаллизация носит неравновесно-взрывной характер. Дальнейшее же затвердевание оставшейся массы $(m - m_x)$ идет изотермически при температуре T_L . В этом случае путь изменения энергии Гиббса будет проходить через точки $a \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow b \rightarrow e$ (рис. 7).

Работа выполнялась при поддержке фонда фундаментальных исследований по линии Министерства образования и науки Украины

Список использованной литературы

1. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Украинский хим. журнал. — 2004. — Т. 70, № 10. — С. 98–103.
2. Александров В.Д. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская // Журнал физической химии. — 2010. — Т. 84, № 6. — С. 1013–1019.
3. Александров В.Д. Переохлаждения при кристаллизации фенола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Журн. физ. химии. — 2005. — Т. 79, № 8. — С. 1357–1361.

4. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина / В.Д. Александров, В.А. Постников // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2004. — Вип. 77. — С. 7–12.
5. Александров В.Д. Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила / В.Д. Александров, Н.В. Щebetовская, Е.А. Покинтелица // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2013. — Вип. 2(21). — С. 57–65.
6. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред. Сборник избранных трудов / В.Д. Александров. — Донецк: Донбасс, 2011. — 591 с.
7. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атом. Издат., 1976. — 1006 с.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.2 / Б. Вундерлих. — М.: Мир, 1979. — 574 с.
9. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Metallurgiya, 1968. — 288 с.
10. Александров В.Д. Кристаллография реальных зародышей при кристаллизации / В.Д. Александров, Н.В. Щebetовская // Кристаллография. — 2010. — Т. 55, № 1. — С. 157–161.
11. Коулсон Ч. Валентность / Ч. Коулсон. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
12. Александров В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.04 / Александров Валерий Дмитриевич. — Донецк, 1992. — 299 с.
13. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббеллоде. — М.: Metallurgiya, 1982. — 376 с.
14. Хрущев Б.И. Структура жидких металлов / Б.И. Хрущев. — Ташкент: ФАН Узб.ССР, 1970. — 112 с.

Надійшла до редколегії 20.01.2014.

Н.В. Щebetовська РІВНОВАЖНА І НЕРІВНОВАЖНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ ДИФЕНІЛУ

У роботі методом циклічного термічного аналізу досліджені процеси кристалізації дифенілу. Виявлений перехід від рівноважної кристалізації без переохолодження до нерівноважної зі значним переохолодженням залежно від термічної передісторії розплаву. Експериментальні дані використані для порівняльного аналізу кінетичних параметрів кристалізації при рівноважній і нерівноважній кристалізації дифенілу. Розраховано ступені кристалічності, константи кристалізації й показники Аврами для двох типів кристалізації, а також критичні розміри зародків і робота їх утворення. Проаналізовано енергію Гіббса G від температури T для твердої і рідкої фаз.

Ключові слова: дифеніл, плавлення, перегрів, кристалізація, переохолодження, термограми, кінетичні параметри кристалізації, енергія Гіббса, критичний зародок, ступінь кристалічності.

N.V. Shchetovskaya EQUILIBRIUM AND NON-EQUILIBRIUM CRYSTALLIZATION DIPHENYL

In this paper, the method of cyclic thermal analysis of crystallization processes biphenyl. A transition from the equilibrium crystallization without supercooling non-equilibrium with significant supercooling depending on the thermal history of the melt. The dependence of the average supercooling degree of superheat of the molten liquid phase above the melting temperature T_L , and a sample weight of diphenyl thermo exposure melt from a few minutes to four hours in supercooling. Experimental available were used for comparative analysis of the kinetic parameters of crystallization at equilibrium and nonequilibrium crystallization of biphenyl. Calculated degree of crystallinity and crystallization constant Avrami indices for the two types of crystallization. Experimental supercooling during the crystallization of biphenyl used to calculate the critical nucleus and work their formation. The analysis of the Gibbs energy G of the temperature T for the solid (G_S) and liquid (G_L) phase. The transition from a non-equilibrium to equilibrium crystallization depending on the warming of the liquid phase for diphenyl explained from the perspective of cluster-coagulation model of crystallization, which takes into account the anisotropy of bonds in crystals, molecular structure, structural reorganization of molecules in the liquid state.

Keywords: biphenyl, melting, superheating, crystallization, supercooling, thermograms, the kinetic parameters of crystallization, Gibbs energy, the critical nucleus, the degree of crystallinity.

Щebetовская Наталья Витальевна – к.х.н., доцент кафедры «Физика и физическое материаловедение» Донбасской национальной академии строительства и архитектуры (ДонНАСА). E-mail: nvs_phyz@mail.ru.